



TITLE:

# 木材へのポリビニルアルコールの 吸着について (第3報)

AUTHOR(S):

白石, 信夫; 中戸, 莞二; 茅原, 正毅; 三林, 進

---

CITATION:

白石, 信夫 ...[et al]. 木材へのポリビニルアルコールの吸着について (第3報). 京都大学農学部演習林報告 1967, 39: 284-292

ISSUE DATE:

1967-11-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/191427>

RIGHT:

# 木材へのポリビニルアルコールの吸着について (第3報)

白石 信夫・中戸 莞二・茅原 正毅・三林 進

## Adsorption of Polyvinyl Alcohol on Wood Surface. III.

Nobuo SHIRAISHI, Kanji NAKATO, Masaki KAYAHARA and Susumu MIBAYASHI

### 目 次

要旨	284	2.5.1. 酸化還元滴定法	
1. 緒 言	285	2.5.2. 比色定量法	
2. 実験方法	285	3. 実験結果および考察	287
2.1. 吸着媒		3.1. 吸着媒による PVA 吸着等温線の相違	
2.2. 溶媒		3.2. PVAの化学構造と木材への吸着	
2.3. 吸着質		3.2.1. PVAの残存酢酸基量の影響	
2.3.1. 完全けん化PVA		3.2.2. PVA残存酢酸基の分布状態の 影響	
2.3.2. 均一再酢化PVA		引用文献	291
2.3.3. 部分けん化PVA		Résumé	292
2.4. 吸着実験法			
2.5. 溶液濃度の定量法			

### 要 旨

ポリマーの化学構造を官能基の反応によって変化させると、ポリマーと吸着媒、ポリマーと溶媒の相互作用が変化し吸着量に影響する。木材に対するポリビニルアルコール (PVA) の吸着について、残存酢酸基量および主鎖にそって存在する残存酢酸基の分布状態に影響について知見をうるために本研究を行なった。

供試PVAは、(1)常法 (塩酸-酢酸-水溶液の均一系) に従って酢化した均一再酢化PVA、(2)PVA<sub>0</sub>をメタノール-水系およびメタノール-ベンゼン-水系で苛性ソーダを触媒としてけん化した部分けん化PVAおよび (3)完全けん化PVAの3種である。吸着媒は精製セロハン (#300) およびヒノキ木粉 (アル・ベン抽出、40~60メッシュ) である。溶液濃度の定量は酸化還元滴定法およびヨード呈色PVA水溶液についての比色定量法によった。PVA化学構造の解析は中和滴定による残存酢酸基量の定量、D/C (0.5%PVA水溶液1mlあたりのヨード呈色度) の測定および各PVA薄膜の赤外線吸収スペクトルの測定によった。上記各種PVA-水-セロハンまたは木粉の系について、PVAの吸着等温線を求めて比較検討した。

得られた主な知見は、(1)木材とセロハンそれぞれへのPVAの吸着について、吸着等温線を比較すると、前者の方が吸着が大であり、また、前者は高濃度ほど平衡吸着量が大きく、後者では小さい。これらはセロハンが木材よりもポリマーの近づく表面の親水性が高いことおよびPVAと溶媒 (水) との競合吸着を考えることにより理解できる。(2)PVA中の残存酢酸基量の影響は著しく、その13wt.%程度に吸着量の極大が認められる。これはPVAの溶解性と残存酢酸基量の関係に一致し、PVAの水溶液中での分子内および分子間結合 (水酸基間の水素結合またはアセチル基間の van der Waals 結合に基づく) の起りやすさと残存酢酸基量の関係より説明できよう。(3)PVA主鎖にそって

存在する残存酢酸基の集団化の度合いが高いほど多く吸着される。このような不均一部分けん化 PVA は同一分子内に連なったエステル基の疎水部分と水酸基の親水部分をもち、高分子界面活性剂的性質をもつといわれているが、これが PVA の木材およびセロハンの吸着に正の影響を与えているものであろう。

## 1 緒 言

木材と合成ポリマーの相互作用に関する基礎的検討の1つである木材表面へのポリマーの吸着において、ポリマーの分子構造と、それによる特性、すなわち官能基の種類および存在位置（分布）、結晶性、主鎖の可撓性<sup>1)2)</sup>などが関係因子として考えられるが、具体的には殆ど知られていない。このことに関連して、前報では、市販の完全けん化ポリビニルアルコール（PVA）と部分けん化 PVA について、木材への吸着性を比較検討した。

一方、最近高分子界面活性剤の研究の立場から、PVA あるいはその誘導体の分子構造上の特性と界面活性剤としての性質の関係について、詳細な検討がなされており、完全けん化物と部分けん化物における差あるいは残存酢酸基量による影響が認められるのみにとどまらず、部分けん化 PVA の分子内の残存酢酸基分布が異なれば、界面化学的に差が起ることが認められている。そこで、本報では、ポリマーとして残存酢酸基量およびその分布の異なる種々の均一再酢化 PVA および部分けん化 PVA を取りあげ、木材およびセロハンへの吸着について実験した結果を報告する。

## 2 実験方法

### 2.1. 吸 着 媒

吸着媒としてアルコール・ベンゾール混液で抽出した40~60メッシュのヒノキ木粉、および蒸留水で48時間リーチングし、可塑剤など添加物を除いた#300のセロハン（1×2cm）を使用した。いずれも風乾後、常温でじゅう分真空乾燥した後、吸着実験に供した。

### 2.2. 溶 媒

供試溶媒はすべて、イオン交換樹脂の層を通して得られた蒸留水である。

### 2.3. 吸 着 質

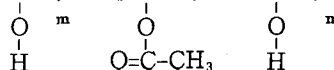
#### 2.3.1. 完全けん化PVA

市販PVA（ゴーセノールNH-18）を約5%濃度に水で加熱溶解し、これに残存酢酸基（約1%）の3倍当量に相当する苛性ソーダを加え2時間湯浴上で80°Cに加熱、けん化した。冷却後アセトンで沈でし、再び水で溶解した後セロハンチューブで20日透析したものを実験に供した。その粘度平均重合度は1820であった。その分子構造は  $-(CH_2-CH-)-$  で示される。



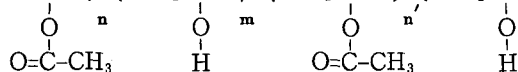
#### 2.3.2. 均一再酢化 PVA

上記の完全けん化 PVA を常法<sup>5)</sup>に従って塩酸を触媒とし、酢酸一水系で均一再酢化した後、セロハンチューブで20日透析し、試料とした。含有酢酸基量は Table 1 に示す。なお、その構造は、エステル基の連なりの数1の典型的な場合  $-(CH_2-CH-)-CH_2-CH-(CH_2-CH-)-$  で示される。



## 2.3.3. 部分けん化 PVA

上記の市販 PVA 1部を20部のピリジン、無水酢酸混合物 (1:1 vol.) とともに湯浴上 90°C 以上で攪拌しながら3時間加熱することにより酢化し、ポリ酢酸ビニル (PVA<sub>0</sub>) とした。これを再沈でん法 (非溶剤: 水) により数回精製し、常温で真空乾燥した。この PVA<sub>0</sub> をメタノール系でアルカリ量をかえて40°C でけん化し、また同じく含有ベンゼン・メタノール系でアルカリ量をかえてけん化して部分けん化 PVA をつくった。いずれもセロハンチューブで20日間透析したものを試料とした。けん化条件と残存酢酸基量を Table 2 に示す。なお、残存酢酸基量は、一定量の PVA 試料を水に溶かし、N/5の苛性ソーダ溶液一定量を加えて完全に加水分解し、ついでN/5硫酸一定量を加え、過剰の硫酸を N/10 苛性ソーダ溶液で滴定して決定した。また、林らは種々の条件でけん化作成した部分けん化 PVA のヨード呈色について調べ、ポリマー分子鎖に沿って残存酢酸基が集団的に形成されている度合の高いものほどヨード呈色度の高いことを明らかにしている。そこで、得られた部分けん化 PVA 試料各々について、水溶液のヨード呈色度を次のように測定した。すなわち、0.5% PVA 水溶液 1~8ml に、水を加えて 8ml とし、N/1000 のヨード・ヨードカリ (1:2wt.) 水溶液 2ml を加えて全量を 10ml として、波長 480m $\mu$  で吸光度を測定した。これより、0.5% PVA 水溶液 1ml に対する吸光度、すなわち D/C を求め、これを Table 2 に付記した。また、部分けん化 PVA の構造は、一般に  $-(\text{CH}_2-\text{CH}-)(\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3)_n-(\text{CH}_2-\text{CH}-)(\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3)_m-(\text{CH}_2-\text{CH}-)(\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3)_{n'}-(\text{CH}_2-\text{CH}-)(\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3)_{m'}$  で示される。

Table 2. Conditions of saponification of PVA<sub>0</sub> and properties of PVA obtained.

Sample	Conditions of saponification				Properties	
	PVA <sub>0</sub> contents (%)	Methanol (%)	Benzene (%)	Water [NaOH (%)]	Residual acetyl contents (wt %)	D/C *
A	18.5	29.3	48.5	3.7 [0.592]	9.0	0.26
B	"	"	"	" [0.518]	12.9	0.54
C	"	"	"	" [0.444]	19.9	0.79
D	"	"	"	" [0.370]	28.2	1.80
E	"	"	"	" [0.296]	32.4	2.55
F	16.1	80.7	0	3.2 [0.192]	17.8	0.20
G	"	64.6	16.1	" [0.192]	25.7	0.78
H	"	48.5	32.2	" [0.224]	30.9	1.56

\* D/C=Adsorbance / 0.5% PVA aq. sol. cc.

## 2.4. 吸着実験法

真空乾燥した吸着媒 (約1.5g) および所定濃度範囲にある PVA 水溶液 (約30g) を50ml 容の長首

フラスコに秤りとり、アセトンドライアイス浴で深冷後封管し、 $30^{\circ}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  の恒温水槽中で所定時間振とうした。なお、特に溶質ポリマーが水溶液中で会合しやすい場合（完全けん化PVAなど）は吸着媒をフラスコに秤りとった直後、あらかじめその封管部をガスバーナで細く引延し、大型デシケーター中で放冷、ポリマー溶液を注射器で注入した後、手早く封管した。また、ガラス管壁へのポリマー吸着量を補正するため、フラスコに PVA 溶液のみを封入したブランク実験を全ての場合並行して行ない、これにより初濃度を求めた。前報の吸着速度曲線の検討に従い、じゅう分な吸着平衡時間48時間を本実験での振とう時間とした。そこで、48時間の吸着時間を経過後、吸着媒と溶液を分離し、未吸着 PVA 量を定量し、吸着媒に吸着した PVA 量を算出した<sup>1)</sup>。本研究では、木材への吸着における吸着質の化学構造による差異を問題としており、溶媒の吸着についての補正は全て行なわなかった。

## 2.5. 溶液濃度の定量法

溶液濃度の測定は酸化還元滴定法および比色定量法によった。すなわち、水抽出成分を含まないセロハンを吸着媒とする場合は、完全けん化、均一再酢化および部分けん化 PVA についてのすべての吸着実験において、その溶液濃度の定量を酸化還元滴定法によって行ない、一方、還元剤として働く有機物が水により抽出される木材を吸着媒とする場合は、酸化還元滴定法は用いることができず、PVA のヨード呈色にもとづく比色定量法によった。なお、均一再酢化 PVA は部分けん化 PVA と異なっており、稀薄溶液ではヨード呈色を示さないため、木材への吸着は部分けん化 PVA のみを検討した。

### 2.5.1. 酸化還元滴定法

この方法は硫酸酸性重クロム酸カリの酸化作用により PVA を酸化分解し、未消費の重クロム酸カリを N-フェニルアントラニル酸を指示薬としてモール塩溶液で滴定するものであり、その詳細は河田の報告によった<sup>7)</sup>。

### 2.5.2. 比色定量法

この方法は部分けん化 PVA がヨード反応で赤色を呈することを応用するものであり、その詳細は前報に既述した<sup>8)</sup>。

## 3 実験結果および考察

### 3.1. 吸着媒による PVA 吸着等温線の相違

部分けん化 PVA の水溶液からのセロハンへの吸着等温線を Fig. 1 に、また、木材へのそれを Fig. 2 および 3 に示す。これらの図より明らかなように、吸着等温線の形はセロハンと木材とは全く対照的である。すなわち、前者が負吸着、後者が正吸着である。これは固体表面への溶液の吸着についての Langmuir 式<sup>8)</sup> ((1) 式) について、ポリマーと溶媒との競合吸着を考えることにより説明ができる。

$$\theta_a = \frac{k_a \cdot C_a}{1 + k_a \cdot C_a + k_i \cdot C_i} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\theta_a$  : 溶質の吸着による表面被覆率

$C_a$  : 溶質の平衡濃度

$C_i$  : 溶媒の平衡濃度

$k_a$  : 溶質の吸着係数

$k_i$  : 溶媒の吸着係数

すなわち、(1)式において、 $k_a \gg k_i$  の場合、溶媒の吸着は無視することが出来、(2)式が得られ、吸着等温線は高濃度である飽和値を示す双曲線になる。

$$\theta_a = \frac{k_a \cdot C_a}{1 + k_a \cdot C_a} \dots\dots\dots(2)$$

$k_a = k_l$ , すなわち溶質と溶媒が同程度吸着される場合

$$\theta_a = \frac{k_a \cdot C_a}{1 + k_a \cdot Z} \dots\dots\dots(3)$$

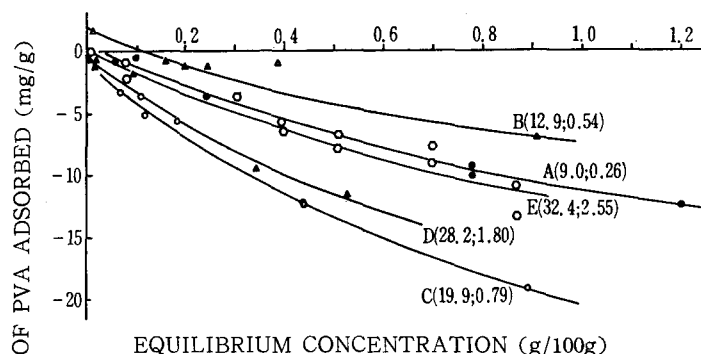
ここで,  $Z = C_a + C_l = \text{const.}$  であり, (3)式は一定の収れん値を有せず, 吸着量が平衡濃度と共に直線的に増加する吸着等温線を与える。

$k_a < k_l$ , すなわち溶媒が溶質よりも多く吸着される場合, 負吸着が現われる。溶媒の吸着等温式は,  $\theta_l = k_l \cdot C_l / (1 + k_l \cdot C_l + k_a \cdot C_a)$ , ( $\theta_l$ は溶媒の表面被覆率)となり, この式において  $k_a \ll k_l$  の場合, (4)式を得る。

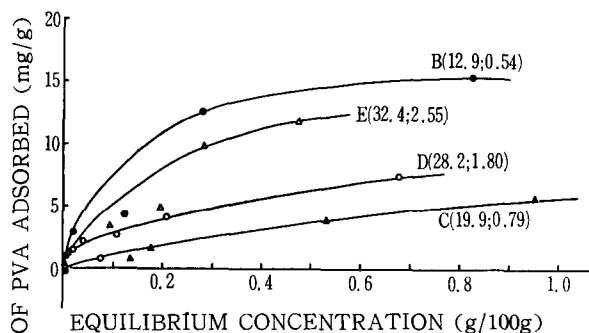
$$\theta_l = \frac{k_l \cdot C_l}{1 + k_l \cdot C_l} \dots\dots\dots(4)$$

すなわち, 高い溶媒濃度において, 溶媒吸着量に飽和値が生ずることとなる。そして, 溶媒大過剰の領域における, (4)式に従う溶媒の飽和吸着は, 溶質の吸着に関してみると, 溶質濃度の増加と共に連続的に値が減少する負の吸着等温線を与える。それは, 同一量の溶媒が吸着界面に移行する時, より高い溶質濃度における場合の方がより低濃度における場合よりも, 溶質の吸着量を負にする度合いが大きいことによるためである。

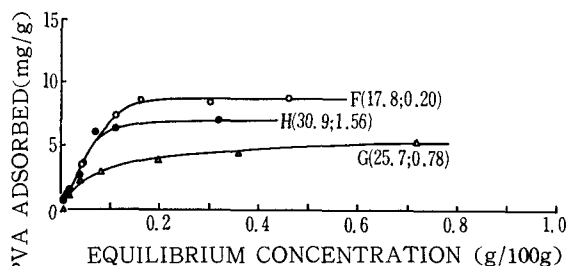
上に述べた各条件の下での吸着等温式を考慮して, Fig. 1~3の吸着等温線を吟味することにより, 次のことが明らかになる。すなわち, セロハンの場合は PVA との親和性よりも水とのそれが高く, ま



EQUILIBRIUM CONCENTRATION (g/100g)  
Fig. 1. Adsorption isotherms of partially saponified PVAc from aqueous solution on cellophane foil at 30°C. In the figure, (a; b) shows the properties of polymer sample, namely, a : residual acetyl contents (wt. %), b : value of D/C.



EQUILIBRIUM CONCENTRATION (g/100g)  
Fig. 2. Adsorption isotherms of partially saponified PVAc from aqueous solution on alcohol-benzene extracted wood powder at 30°C. In the figure, (a; b) shows the properties of polymer sample, namely, a : residual acetyl contents (wt. %), b : value of D/C.



EQUILIBRIUM CONCENTRATION (g/100g)  
Fig. 3. Adsorption isotherms of partially saponified PVAc from aqueous solution on alcohol-benzene extracted wood powder at 30°C. In the figure, (a; b) shows the properties of polymer sample, a : residual acetyl contents (wt. %), b : value of D/C.

た木材の場合は PVA の吸着が水のそれを上まわるものと考えることができる。したがって、セロハンと木材では、ポリマーの吸着に直接関与する表面の性質がかなり異っており、セロハンの方がアル・ベン抽出木材よりもその表面の親水性が高いといえよう。これらは、前報で吸着性の大きい市販部分けん化 PVA (ゴーセノル GL05) を用いて行なった実験において、吸着媒木材の疎水性成分を化学処理により除くほど、吸着量が小さくなった結果とも一致し、また、そこでの議論がここでも適用できる。

### 3.2. PVA の化学構造と木材への吸着

木材への吸着に関係する PVA の化学構造としては、残存酢酸基の量と分子内での分布状態が考えられる。そこで、まず残存酢酸基量の異なる均一再酢化 PVA について前者の影響を検討し、次いで、残存酢酸基の量および分布状態の異なる試料について両者の影響を検討した。

#### 3.2.1. PVA の残存酢酸基量の影響

完全けん化 PVA を均一系で再酢化することにより得られる均一再酢化 PVA は、その分子内でエステル基が無秩序に配列していると考えられている。これは長井らおよび林らの赤外線吸収スペクトルによる検討により裏付けられている。すなわち、均一再酢化 PVA の  $>C=O$  の吸収に関する検討より、酢化度の少ないものは  $1710\text{cm}^{-1}$  に、多いものは  $1720\text{cm}^{-1}$  に吸収の主体があるが、いずれも  $1732\text{cm}^{-1}$  の PVA<sub>0</sub> の  $>C=O$  の吸収はなく、エステル基がまばらに分布しているとしている。Table 1 の供試均一再酢化 PVA ( $P_1 \sim P_5$ ) についても、その乾燥薄膜の赤外線吸収スペクトルを検討したが、同様にエステル基が無秩序に配列していることが明らかであった。林らは重合度1000の PVA を例にとり、エステル基が無秩序に配列している場合のエステル基の連りなりの起こる確率を計算しているが、それによると、15wt. % 酢化の場合は1個と2個の連りなりの起こる確率で98%を占め、また46wt. % 酢化では5個までの連りなりの起こる確率の累積が97%で、いかに連りなりが起りにくいことを示している。従って、供試した一連の均一再酢化 PVA (Table 1) は、その残存酢酸基量は5.6~31.6wt. % と広く分布しているが、PVA 分子内でのエステル基の連りなりの数、すなわちエステル基の分布状態には殆ど差がない。そこで供試均一再酢化 PVA を用いての実験の結果は、残存酢酸基量の吸着に及ぼす影響を直接示すものと考えられる。均一再酢化 PVA および完全けん化 PVA のセロハンへの吸着等温線は Fig. 4 および 5 に示す通りである。なお、2.5. 節に述べた理由により、均一再酢化 PVA の木粉への吸着を検討することは出来ない。

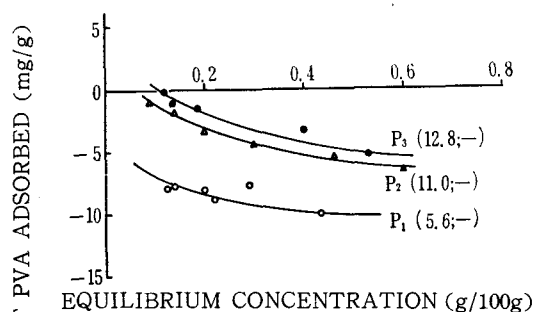


Fig. 4. Adsorption isotherms of partially acetylated PVA from aqueous solution on cellophane foil at 30°C. In the figure, (a; b) shows the properties of polymer sample, namely, a: residual acetyl contents (wt. %), b: value of D/C.

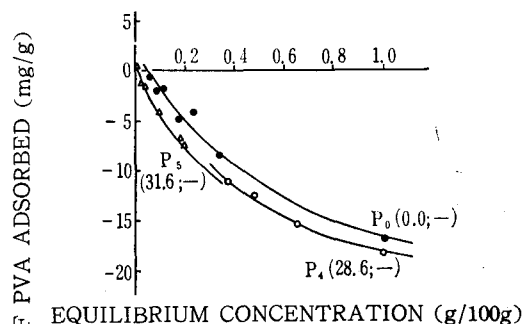


Fig. 5. Adsorption isotherms of partially acetylated PVA from aqueous solution on cellophane foil at 30°C. In the figure, (a; b) shows the properties of polymer sample, namely, a: residual acetyl contents (wt. %), b: value of D/C.

Fig. 4 および 5 より,  $P_0$  から  $P_3$  までは残存酢酸基の増加と共に吸着量が大になり, その後さらに残存酢酸基が  $P_4$ ,  $P_5$  と増すと逆に小さくなることが明らかである。吸着量が酢酸基含量 13wt. % 程度のところで極大を示すことは, 酢酸基の不均一な導入による結晶化の妨害(水素結合の切断)と酢酸基の増加に伴う酢酸基間の van der Waals 凝集力による分子内, 分子間結合の増加との相反する効果によるものと解釈できる。

同様の現象が PVA の溶解性と残存酢酸基量の関係で認められている。すなわち, 内藤は均一再酢化 PVA のジメチルスルフォキサイド溶液および水溶液の極限粘度  $[\eta]$  について, 残存酢酸基 12~13wt. % で  $[\eta]$  が極大をとることを報告している。そして,  $[\eta]$  が溶液中での分子のひろがりの程度を示し, 溶解状態の指標であることから, 酢酸基量 12~13wt. % の PVA は最も溶解性がつよく, それより両側に値がはなれるに従って, PVA の水溶液中での分子内結合(水酸基間の水素結合または酢酸基間の van der Waals 結合)が多くなって, 溶液中でのひろがりが小さくなり,  $[\eta]$  が小さくなって, 溶解性が減じることを示している。また, 特に 20wt. % 程度の酢酸基の導入により著しく  $[\eta]$  が低下し, より PVA<sub>0</sub> に近づいていることを見出し, これが比重測定などで得られた結果と同様であり, この程度の酢酸基の無秩序置換によって PVA としての結晶性は殆ど失なわれ, 酢酸基の増加に伴う影響が直接に関与するようになるためであるとしている。

また, Biehn らは 5 % PVA 水溶液の Nujol に対する界面張力低下を測定し, その界面張力が PVA 残存酢酸基 11~14% において最も著しく低下することを見出している。界面張力低下が界面に吸着した PVA にもとづくものであることより, この結果も本実験の結果と一致している。

### 3.2.2. PVA 残存酢酸基の分布状態の影響

PVA<sub>0</sub> をメタノール系で苛性ソーダを触媒としてけん化することにより得られる部分けん化 PVA は, その分子内でエステル基が集团的に形成されており, 1 種の ordered copolymer をなしている。このことはけん化反応の動力学的研究より, 酢酸基の脱離がその近傍への触媒の接近を促すため, 脱酢酸が分子内で連続的に行なわれることによるものとされている。他方, 再酢化では逆の作用が起り, エステルの導入は分散的にならざるを得ないことになる。<sup>9)</sup> また, PVA<sub>0</sub> をメタノール系でアルカリけん化するとき, メタノールの一部分をベンゼンで置きかえると, 反応液はマクロ的に不均一になり, 生成部分けん化 PVA のエステル基の分布はより集团的になる。<sup>8), 9)</sup> これらは PVA 皮膜の水に対する溶解性, 赤外吸収スペクトルなどで裏付けられている。すなわち, 後者によると, 残存酢酸基が 10mol. % 程度でも, エステル基分布のより集团的なものでは, その  $>C=O$  基の吸収に関して PVA<sub>0</sub> の吸収と類似したスペクトルが得られることが知られている。また PVA の結晶化バンド 1140 $cm^{-1}$  の吸収は均一再酢化 PVA では酢化度 3mol. % で消失するのに対し, 部分けん化 PVA では酢酸基量 10mol. % でもその集団性の著しい場合, かなり明りょうに認められると報告されている。

したがって, このエステル基の分布状態の違いのため, 部分けん化 PVA は先にみた均一再酢化 PVA とは異なる吸着性を示すことが考えられる。事実, Fig. 1~3 において, 部分けん化 PVA の次のグループ内, すなわち (C, D, E), (D, G,) または (H, E) では, 前節の均一再酢化 PVA での結果とは反対の挙動が知られ, 残存酢酸基量のみでは説明が出来ないこととなる。そこで, Fig. 1~5 の吸着等温線より, 吸着平衡濃度 0.4g/100g に対応する吸着量を求め, それぞれの試料 PVA の残存酢酸基量に対してプロットした (Fig. 6)。

セロハンへの吸着の場合, Fig. 6 より, 同一酢酸基含量ごとにとみると, 部分けん化 PVA の方が均一再酢化 PVA よりも吸着性が高く, また酢酸基含量の大きい領域でその差が著しくなっている。一方, 木材への部分けん化 PVA の吸着に関する曲線は, セロハンの場合のそれと同じ傾向を示しており, セロハンについて上に述べた部分けん化 PVA と均一再酢化 PVA の吸着性の違いは木材を吸着媒とする場合にも認めうるものと考えられる。



10) 内藤は均一再酢化 PVA と部分けん化 PVA のジメチルスルホキサイド溶液の  $[\eta]$  を求め、酢酸化度の小なる領域を除き、後者の方が前者に比べて同一組成で大きい  $[\eta]$  <sup>3)</sup> を示すことを認めている。また、林らは PVA 水溶液の表面張力について検討し、完全けん化 PVA による表面張力低下は殆どなく、均一再酢化 PVA による表面張力低下もまた小さいのに対し、部分けん化 PVA のそれは大きく、さらに分子内の残存酢酸基分布が不均一なものほど表面張力低下を示すことを見出した。そして、この結果より 1 分子内に連なったエステル基の疎水部分と、水酸基の親水部分をもつ部分けん化 PVA は、高分子界面活性剤の性質を保有すると結論している。これらの実験結果および論議は木材への PVA の吸着に関して得られた本研究の結果と一致し、またそれを説明するものである。

また、酢酸基含量 20wt. % 以上で、部分けん化 PVA と均一再酢化 PVA の吸着性の差が、酢酸基量と共に著しく大きくなるが (Fig. 6), これは、前節および上述の議論との関連から、供試した部分けん化 PVA のエステル基の集団化の程度が必ずしも大きくなり、エステル基の導入量が増すにつれ、分子

中の疎水性部分と親水性部分のバランスが界面活性剤として妥当になることを示すものと思われる。親水性—疎水性バランスが残存酢酸基量 13% 前後でとられる場合には著しい吸着性が期待できよう。前報において供試した部分けん化 PVA (残存酢酸基: 10.5mol. % すなわち, 13.0wt. %, D/C: 1.03) はアル・ベン抽出ヒノキ木粉に対し、本報での対応試料 B (残存酢酸基: 12.9wt. %, D/C: 0.54) と比較して約 3 倍の吸着を示しているが、これは、両者の残存酢酸基量がほぼ等しいのに対し、D/C の値が前者の方が約 2 倍大きいことから、前者の方がエステル基の集団化の程度が大で、高分子界面活性剤としての疎水性部分と親水性部分のバランスが良いためであろう。

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、有益な御助言、御指導をいただいた京都大学工学部小野木重治教授ならびに小野木研究室の各位、および同農学部中戸研究室の各位に深謝いたします。

## 引 用 文 献

- 1) 中戸莞二・白石信夫: 木材へのポリビニルアルコールの吸着について (第 1 報), 木材誌, **11**, 104 (1965)
- 2) 白石信夫・森川久彦・中戸莞二: 木材へのポリビニルアルコールの吸着について (第 2 報), 京大演習林報告, No. 38, 206 (1966)
- 3) 林貞男・中野千世子・本山卓彦: 部分けん化ポリビニルアルコールの保護コロイド作用, 第 1 報ポリビニルアルコールの水溶液の表面張力, 高化, **21**, 300 (1964)
- 4) 山下雄也・根本嘉郎: 高分子活性剤と染色助剤の界面化学, p. 6~13, 誠文堂新光社 (1963)

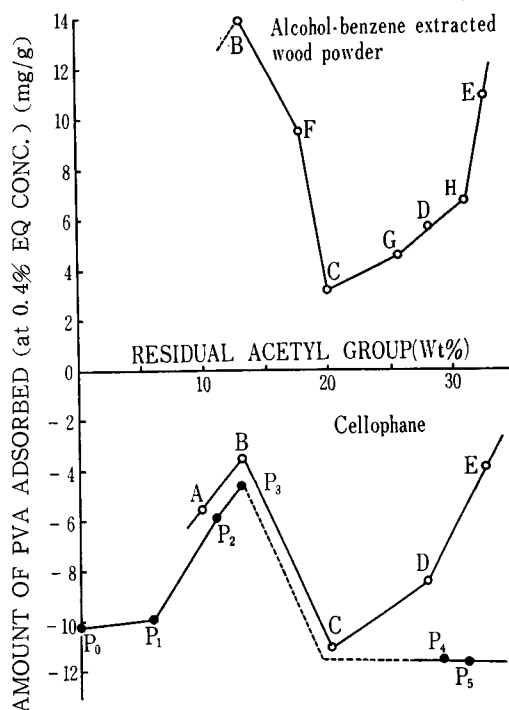


Fig. 6. Effect of the amounts and the distribution of residual acetyl groups in PVA molecule on the adsorption of the polymers (at 0.4% equilibrium concentration) onto alcohol-benzene extracted wood powder and cellophane foil.

- 5) 畔柳浩二・桜田一郎：ポリビニルアルコールの醋酸化反応に就いて，高化，**6**，419 (1949)
- 6) 林 貞男・中野千世子・本山卓彦：部分ケン化ポリビニルアルコールのヨード反応，高化，**20**，303 (1963)
- 7) 河田弘：TUDIN 法による土壌有機炭素の検討およびその改良法について，林野土壌調査報告，No. 8，67 (1957)
- 8) Wörwag, Von R. und K. Hamann; Über die Wechselwirkung zwischen Pigmenten und makromolekularen Stoffen (I) Untersuchung über Adsorption und Agglomeration im System Titandioxyd und Polyesterlösungen, Deutsche Farben-Zeitschrift, **18**, 436 (1964)
- 9) 長井栄一・相根典男：ポリビニルアルコールに関する研究，(第5報) ポリビニルアルコール (PVA) とその部分酢化物の赤外線吸収スペクトル，高化，**12**，195 (1955)
- 10) 内藤竜之介：ポリビニルアルコールの溶解状態に関する研究，(第5報) ポリビニルアルコールの部分アセチル化物，ポリ酢酸ビニルおよびその部分けん化物のジメチルスルフォキシド溶液の粘度，高化，**15**，604 (1958)
- 11) Biehn, G. F., and M. L. Ernsberger; Polyvinyl Alcohol as an Emulsifying Agent, Ind. Eng. Chem., **40**, 1449 (1948)

## Résumé

When the chemical structure of polymer molecule is varied by copolymerization or by reaction of functional group, the adsorptionability of polymer is affected by it through the change of reciprocal actions among the polymer, the adsorbent and the solvent. The present investigation was undertaken to make clear the effect of the amounts and the distribution of residual acetyl groups in partially acetylated PVA and partially saponified PVAc on the adsorption of the polymers from dilute aqueous solution on wood and related substance.

PVA used were (1) partially acetylated PVA prepared from acetic acid and PVA in homogeneous system, (2) partially saponified PVAc obtained by alkali method and (3) perfectly saponified PVAc. The adsorbent used were refined cellophane (# 300) and Hinoki (Japanese cypress) powder (alcohol-benzene extracted, 40-60 mesh). The amounts of polymer adsorbed was determined from the difference in the concentration of polymer solution before and after the sorption period. For the determination of the concentration of polymer solution, (1) a redox titration, made by oxidation of polymer with excess standard dichromate/sulfuric acid mixtures and determination of the excess dichromate with standard ferrous iron solutions, and (2) a spectrophotometric method, based on the red color produced by the reaction of partially saponified PVAc with iodine, was used.

The results and discussions were as follows:

(1) In comparison between wood and cellophane with respect to thier PVA adsorption isotherms, the positive adsorption which is increased with equilibrium concentration, is occured in the case of the former and the negative adsorption which is decreased with equilibrium concentration is appeared by the latter. This is interpreted by the polymer (PVA) - solvent (water) competition for sites on the surface and by that the cellophane has more hydrophilic surface which is approachable for polymer molecule, than alcohol-benzene extracted wood.

(2) It is found that the amounts of residual acetyl groups within PVA molecule have a great influence on its adsorptionability, and that the polymer containing about 13 wt. % residual acetyl groups shows the greatest adsorption tendency. These results coincide with the relations between the solubility of PVA and the amounts of residual acetyl groups, and these are interpreted by the relation between the existence of intra- and inter- molecular bonds in aquenous solution of PVA (caused by hydrogen bonds between hydroxyl groups, or by van der waals bonds between acetyl groups of PVA), and the amounts of residual acetyl groups.

(3) The adsorption tendency of PVA is more remarkably as the residual acetyl groups are maldistributed in a polymer chain. It is said, that such partially saponified PVAc having hydrophobic ester groups and hydrophilic hydroxyl groups maldistributed in a chain indicates the properties of polymer surface active agent, and this argument seems to support the above result.